

Sumolara

1904.

SUR LE DOSAGE

DES

MÉLANGES D'HALOGÉNURES SOLUBLES

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue à l'École supérieure de Pharmacie de Montpellier

Le Janvier 1904

Pour obtenir le titre de Docteur de l'Université de Montpellier

(MENTION PHARMACIE)

PAR

Jean DUMOLARD



JURY: {

MM. IMBERT, *Professeur, Président.*
FONZES-DIACON, *Professeur*
BELUGOU, *Agrégé*

MONTPELLIER

IMPRIMERIE DELORD-BOEHM ET MARTIAL

IMPRIMEURS DU BULLETIN DE PHARMACIE DU SUD-EST

1904

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

PROFESSEURS

MM. G. MASSOL (I. P. )	DIRECTEUR.	<i>Physique.</i>
L. COURCHET (I. P. )		{ <i>Hist. natur. des médica- ments et Botanique.</i>
C. ASTRE (I. P. )		
PLANCHON (I. P. )		<i>Chimie générale.</i>
JADIN (I. P. )		<i>Matière médicale.</i>
IMBERT (I. P. )		<i>Pharmacie.</i>
FONZES-DIACON (A. )		{ <i>Chimie analytique et Toxi- cologie.</i>
		<i>Chimie minérale.</i>

COURS COMPLÉMENTAIRES ET AUXILIAIRES

MM. ASTRUC, chargé de cours.....	<i>Minéralogie et Hydrologie</i>
GAUCHER (A. )	chargé de cours <i>Botanique cryptogamique.</i>
ASTRUC, chargé de cours.....	<i>Pharmacie galénique.</i>
BELUGOU, (A. )	chargé de cours <i>Analyse quantitative.</i>

AGRÉGÉS

MM. GAUCHER (A. )	chargé des fonctions
ASTRUC,	chargé des fonctions.
BELUGOU, (A. )	chargé des fonctions.

Secrétaire : H. GOT (I. P. )

NOTA.—L'École de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MA MÈRE BIEN REGRETTÉE

A MON PÈRE ET A MA FAMILLE

J. DUMOLARD.

A MONSIEUR HENRI IMBERT

PROFESSEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

J. DUMOLARD.

DU DOSAGE

DES

MÉLANGES DE CHLORURE, BROMURE ET IODURE

INTRODUCTION

Lorsqu'on consulte la bibliographie très étendue, qui a trait au dosage des mélanges de chlorure, bromure et iodure, on est tout d'abord surpris par le nombre considérable de procédés publiés. Un fait saillant résulte de l'usage des *méthodes* de dosages dites *indirectes*, c'est-à-dire de procédés qui permettent d'arriver à la solution de la question, sans déterminer directement la proportion de chacun des sels dont le dosage est proposé : la séparation des chlorure, bromure et iodure n'a pu être effectuée jusqu'ici. Enfin, en étudiant de près les diverses publications faites sur ce sujet, on constate des contradictions et souvent des critiques justifiées, qui prouvent la délicatesse du problème

M. le professeur Henri Imbert s'était proposé, sur la demande de certains de ses collègues de la Faculté de médecine, de doser les bromures éliminés par l'urine. Il a été

frappé de l'inconstance des résultats fournis par les diverses méthodes de dosage des bromures en présence des chlorures. Sur ses conseils, j'ai repris, dans son laboratoire, l'étude comparative d'un certain nombre de procédés afin d'en établir la valeur, et j'ai été assez heureux pour indiquer un nouveau mode de dosage qui, me semble-t-il, ne laisse rien à désirer au double point de vue de l'exactitude et de la rapidité.

Avant de donner la description de cette méthode et les résultats que j'ai obtenus, je crois qu'il n'est pas inutile de rappeler, aussi succinctement que possible, les divers procédés de dosage indiqués antérieurement.

Je diviserai donc le sujet de la manière suivante :

PREMIÈRE PARTIE. — Méthode de dosage des chlorure, bromure et iodure :

a.) Méthodes indirectes ;

b.) Méthodes par déplacement des métalloïdes.

DEUXIÈME PARTIE. — Critiques de quelques-unes de ces méthodes.

TROISIÈME PARTIE. — Nouvelle méthode de dosage des chlorure, bromure et iodure ;

a.) Dosage des bromure et chlorure ; dosage pondéral ; dosages volumétriques ;

b.) Dosage d'un mélange de chlorure, bromure et iodure ;

c.) Application aux bromures des pharmacies.

CONCLUSIONS.

Je dois à M. le professeur Henri Imbert une grande recon-

naissance, dont je m'acquitte faiblement en lui dédiant ce travail qu'il a inspiré et dirigé avec tant de bienveillance. Puissé-je, dans la vie, ne jamais oublier les précieux conseils de ce Maître et les utiliser : ce serait pour moi le moyen le plus sûr de vaincre honnêtement et courageusement toutes les difficultés.

En quittant son laboratoire, je le prie d'agréer mes plus sincères remerciements.

PREMIÈRE PARTIE

Méthodes de dosage des chlorure, bromure et iodure.

a. — MÉTHODES INDIRECTES.

On appelle méthodes indirectes de dosage les méthodes dans lesquelles deux ou plusieurs éléments à doser sont pesés sous deux ou plusieurs combinaisons. On a ainsi les poids P , P' , P'' , etc. des mélanges de combinaisons contenant un poids x , y , z , etc., de chacune d'elles. On peut alors établir un système de deux ou un plus grand nombre d'équations à deux ou un plus grand nombre d'inconnues, d'où l'on tire la valeur de chacune d'elles.

Supposons, par exemple, un poids P de chlorure, bromure et iodure de potassium. Soit x , y et z les poids respectifs de chacun de ces corps contenus dans le mélange P :

$$P = x + y + z$$

Si, par des réactions convenables, on transforme tout l'iodure de potassium, qui se trouve dans le poids P de mélange, en bromure de potassium, on aura un nouveau poids $P' < P$ de chlorure et bromure, dont on peut exprimer la valeur en

fonction de x , y et z et des poids moléculaires du bromure de potassium (119) et de l'iodure de potassium (166) :

$$P' = x + y + \frac{119}{166} z$$

Si, dans ce dernier mélange de chlorure et bromure, on transforme tout en chlorure, on aura un nouveau poids $P'' < P' < P$ de chlorure, qui peut de nouveau être exprimé en fonction de x , y et z d'une façon analogue, étant donnés les poids respectifs du bromure de potassium (119) et du chlorure de potassium (74,5) :

$$P'' = x + \frac{74,5}{119} y + \frac{74,5}{166} z$$

On peut donc du système des trois équations :

$$P = x + y + z$$

$$P' = x + y + \frac{119}{166} z$$

$$P'' = x + \frac{74,5}{119} y + \frac{74,5}{166} z$$

tirer la valeur des trois inconnues.

Ces méthodes ont été appliquées à un mélange de chlorure et bromure ou à un mélange de chlorure, bromure et iodure.

Cas d'un mélange de chlorure et de bromure — On détermine pondéralement la quantité de chlorure d'argent et de bromure d'argent fournie par un certain volume de liqueur, et on établit d'autre part la quantité d'argent métallique contenue dans le précipité : soit P le poids du mélange correspondant aux quantités x et y du chlo-

rure d'argent et du bromure d'argent fournies, P' le poids de l'argent de ce précipité ; on a alors :

$$P = x + y$$
$$P' = \frac{108}{143,5} x + \frac{108}{188} y$$

Le dosage de l'argent a été fait par Pisani ¹ en 1857, après précipitation et filtration des halogénures de ce métal par l'azotate d'argent en excès, au moyen d'une solution d'iodure d'amidon ajoutée goutte à goutte au liquide de filtration jusqu'à coloration bleu verdâtre. L'excès d'azotate d'argent était ainsi connu, et, par différence, on avait l'argent précipité à l'état de chlorure et bromure.

Dans les procédés suivants, le métal des halogénures argentiques est mis en liberté et pesé. On précipite le mélange d'halogénures solubles à l'état d'halogénures d'argent par l'azotate d'argent ; les sels d'argent sont ensuite réduits ; l'argent recueilli est pesé.

Kinnicutt ² réduit les halogénures d'argent par électrolyse ; on peut encore les réduire par le zinc en solution sulfurique ou par voie sèche au moyen d'un courant d'hydrogène à chaud.

Cas d'un mélange de Chlorure, Bromure et Iodure — On les précipite tous les trois à l'état d'halogénures d'argent qu'on pèse : soit P le poids. L'iodure d'argent est transformé en bromure par voie sèche et à chaud au moyen d'un cou-

¹ PISANI. C. R., t. 44, p. 352. Note sur le dosage du chlore, du brome et de l'iode.

² KINNICUTT. *Am. Chem. Journal*, t. 4., p. 22. Détermination électrolytique indirecte du chlore et du brome.

rant de brome: soit $P' < P$, le poids de chlorure et bromure d'argent ainsi obtenu. Ce nouveau mélange est ensuite traité à chaud par un courant de chlore; le chlorure d'argent total est pesé: soit $P'' < P' < P$ son poids:

On a alors le système des trois équations:

$$P = x + y + z$$

$$P' = x + y + \frac{188}{235} z$$

$$P'' = x + \frac{143,5}{188} y + \frac{143,5}{235} z$$

On peut faire la réaction inverse par voie humide en traitant successivement le précipité du mélange des trois halogénures d'argent par les bromure et iodure alcalins en solution. On a :

$$P = x + y + z$$

$$P' = \frac{188}{143,5} x + y + z$$

$$P'' = \frac{235}{143,5} x + \frac{235}{188} y + z$$

Maxwell-Lyte¹ effectue cette transformation en dissolvant d'abord le précipité dans le cyanure de potassium; il traite ensuite la solution par du bromure de potassium; il insolubilise le mélange de bromure et d'iodure d'argent en détruisant le cyanure de potassium en excès par l'acide sulfurique. Le bromure d'argent et l'iodure d'argent sont alors transformés en iodure par l'iodure de potassium en

¹ MAXWELL-LYTE. Chem. News. t. 49, p. 3. « Détermination du chlore, du brome et de l'iode dans un mélange de ces haloïdes ».

présence de cyanure ; puis l'iodure d'argent formé est de nouveau précipité.

La méthode Macnair ¹ est partiellement indirecte en ce sens que l'iodure d'argent est transformé en iodate d'argent. Le mélange des halogénures d'argent, pesé, est traité par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique en solution concentrée et chaude. L'iodure d'argent est transformé en iodate, qui se dissout, tandis que les chlorure et bromure d'argent fournissent du sulfate d'argent avec dégagement de chlore et de brome ; l'iodate d'argent est réduit par l'acide sulfureux à l'état d'iodure et pesé. On détermine la quantité d'argent, restant dans la solution, correspondant aux chlorure et bromure, par précipitation à l'état de chlorure par l'acide chlorhydrique :

Soit P le poids des trois halogénures d'argent, P' le poids de chlorure d'argent ainsi trouvé et P'' le poids d'iodure d'argent :

$$P = x + y + P''$$

$$P' = x + \frac{143,5}{188} y$$

système d'équation d'où l'on peut tirer x et y .

Baubigny ² s'est servi de cette méthode en 1898 pour le dosage de l'iodure d'argent en présence des chlorure et bromure de ce métal.

¹ MACNAIR. Journal Chem. Soc., t. 1 p. 1051. « Une méthode pour la séparation quantitative de l'iode, du chlore et du brome. »

² BAUBIGNY. Année 1898. C. R., t. 127, p. 1219. « Séparation et dosage des éléments halogènes dans leurs combinaisons avec l'argent. »

b. — MÉTHODES PAR DÉPLACEMENT DES MÉTALLOÏDES

CAS D'UN MÉLANGE DE CHLORURE ET BROMURE.

Déplacement du brome. — Henry fils¹ déplace dans une solution, contenant un mélange de chlorure et bromure alcalins, le brome par le chlore en présence d'éther. La solution éthérée de brome qui contient un peu de chlore est agitée avec de l'hydrate de baryte en léger excès, évaporée à siccité et calcinée; le résidu, constitué surtout par du bromure de baryum avec un peu de chlorure, est épuisé par de l'alcool à 40°, qui dissout seulement le bromure de baryum. On peut alors titrer celui-ci d'une part, soit pondéralement, soit volumétriquement; d'autre part, titrer le mélange de chlorure et de bromure et en déduire le poids du chlorure.

Les méthodes de Berglund (1885)² et de White (1892)³ reposent sur le déplacement du brome par le permanganate de potasse; mais le permanganate de potasse en milieu acide est détruit par l'acide chlorhydrique dans des proportions variables suivant les conditions de concentration et de température d'après l'équation :



¹ HENRY fils. Journal de pharmacie et de chimie, 3^e série, t. 15, p. 626. « Analyse de l'eau du premier puits artésien foré à la gare de Saint-Ouen. »

² BERGLUND. Année 1885. Zeitsch. analyt. chem. t. 24, p. 184. Méthode pour séparer qualitativement le chlore et le brome.

³ WHITE. Année 1892. Chem. news. t. 57, p. 233. « Dosage volumétrique du brome. »

Pour empêcher le dégagement de chlore, Wortmann¹ avait indiqué d'opérer en présence de sulfate. D'après ce principe, Berglund effectue le déplacement du brome par un mélange de permanganate de potasse et de sulfate acide de potassium; mais il indique que la concentration du liquide en expérience ne doit pas dépasser 1 gramme par 50 cc. de liqueur, que celle-ci doit être au préalable rendue à peu près neutre, soit par l'addition d'alcali, soit par l'addition d'acide. Ces conditions étant remplies, le déplacement doit être effectué à froid. Le brome est entraîné dans une solution de potasse pure par un courant d'air, à la vitesse de $1/3$ de litre par minute. L'hypobromite formé est réduit par un peu d'ammoniaque et le bromure titré à l'azotate d'argent. White² remplace le sulfate acide de potassium par le sulfate d'alumine; Schierholz fait remarquer que cette dernière méthode réussit surtout en présence de beaucoup de chlorure.

D'après Baubigny et Rivals³, le bromure de cuivre est décomposé en liqueur neutre par le permanganate de potasse, alors que le chlorure n'est pas attaqué. Ces auteurs effectuent par suite la décomposition du bromure dans un mélange de chlorure et bromure par le permanganate de potasse en présence de sulfate de cuivre. Le brome, dégagé à la température du bain-marie, est entraîné par un courant

¹ WORTMANN. Année 1880. Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. t. 13, Ref. p. 325. « Recherche et dosage du chlore à côté du brome et de l'iode. »

² WHITE. Année 1892. Chem. News, t. 57, p. 233. « Dosage volumétrique du brome »

³ BAUBIGNY et RIVALS. C. R. Année 1897, t. 124, p. 859. « Sur la séparation du chlore et du brome ». — C. R. Année 1897, t. 125, p. 527. « Procédé de séparation et de distillation du brome d'un mélange de chlorure et bromure alcalins ».

d'air et reçu dans une solution alcaline comme précédemment. D'après les auteurs eux-mêmes¹, à la température de 100°, les bromures sont complètement détruits, mais la stabilité des chlorures dépend du poids de ceux-ci.

CAS D'UN MÉLANGE DE CHLORURE, BROMURE ET IODURE

Séparation de l'iodure par précipitation à l'état d'iodure simple. — La méthode la plus anciennement connue est basée sur la précipitation de l'iodure par le *chlorure de palladium*, complètement insoluble et inaltérable à l'air: PdI_2 peut être desséché à 70° ou 80° sans décomposition, mais à 100° il abandonne des traces d'iode; à 300-400° il est complètement décomposé en iode et palladium.

Guyard² précipite les iodures à l'état d'iodure cuivreux à froid en acidulant d'abord la liqueur par l'acide sulfurique, puis il ajoute un excès de bisulfite de sodium et de sulfate de cuivre. L'acide sulfureux réduit ainsi le sel cuivrique à l'état de sel cuivreux et donne un précipité d'iodure cuivreux: ce précipité peut être pesé.

Méthode par déplacement de l'iode. — On emploie en général des agents d'oxydation ou des solutions d'halogènes pour effectuer cette séparation.

Comme agent d'oxydation, on a indiqué l'hypoazotide en

¹ BAUBIGNY et RIVALS. C. R. Année 1897. T. 125, p. 607. « Séparation et dosage par voie directe du chlore et du brome contenus dans un mélange de sels alcalins ».

² GUYARD. « Bulletin de la Société chimique », année 1879, t. 31, p. 301. Procédé de séparation et de dosage du chlore, du brome et de l'iode.

solution sulfurique. Il est plus simple d'aciduler les solutions d'halogénures avec de l'acide sulfurique et d'ajouter une petite quantité de nitrite. Cette méthode a été employée par Jannasch et Aschoff¹ et par Carnot².

On peut aussi mettre l'iode en liberté par les sels ferriques. Villiers et Fayolle³, pour le dosage de l'iodure seul, préconisent l'emploi du chlorure ferrique; mais les chlorures et bromures ne peuvent plus alors être dosés. Toutefois, le brome n'est pas mis en liberté d'après les auteurs. Hart⁴, puis Weis⁵, avaient indiqué l'emploi du sulfate ferrique; Bennet et Placeway⁶, celui de l'alun de fer.

Dechan⁷ a indiqué qu'une solution neutre et concentrée de bichromate de potasse décompose également à chaud les iodures sans attaquer les bromures. D'après Donath⁸, l'acide chromique, exempt d'acide sulfurique, agirait de la même façon à froid. Enfin, H. Imbert et Compan⁹ ont montré que

¹ JANNASCH et ASCHOFF. « Zeitschr. f. anorg. Chem. » **t. 1**, p. 144. « Une nouvelle séparation directe du chlore, du brome et de l'iode. »

² CARNOT. Année 1898. C. R. **t. 126**, p. 187. « Sur la séparation et le dosage de l'iode, du brome et du chlore. »

³ VILLIERS et FAYOLLE. Année 1894. C. R., **t. 118**, p. 1332. « Dosage de l'iode. »

⁴ HART. Chem. News. **t. 50**, p. 268. « Une Nouvelle Méthode de dosage de l'iode, du brome et du chlore. »

⁵ WEIS. Repert. Analyt. Chem. **t. 5**, p. 238. « Sur l'Analyse de l'iode. »

⁶ BENNET et PLACEWAY. Année 1896. Amer. Chem. Journal, **t. 18**, p. 687. « Détermination quantitative des trois halogènes, chlore, brome, iode, en présence les uns des autres. »

⁷ DECHAN. Chem. Soc., **t. 49**, p. 682. « Recherche et dosage de l'iode, du brome et du chlore. »

⁸ DONAT, Zeitsch. f. Anorg. Chem., **t. 19**, p. 19. « Sur une méthode de séparation de l'iode d'avec le brome et le chlore. »

⁹ H. IMBERT et P. COMPAN. Bull. de la Soc. Chimique de Paris. Année 1899. **t. 21**, p. 315. « Dosage volumétrique du carbone. »

le mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique décompose à *froid* les iodures seuls. Les bromures ne donnent de petites quantités de brome qu'au bout d'un temps très long (12 à 24 heures).

Friedheim et Meyer ¹ mettent l'iode en liberté par un mélange d'arséniate de potasse et d'acide sulfurique. Wortmann ² décompose les iodures seulement par le bioxyde de manganèse et l'acide acétique, tandis que Engel ³ les décompose par le persulfate d'ammoniaque en présence d'acétate de soude.

L'iode mis en liberté par ces diverses méthodes peut être volatilisé sous l'influence d'un courant d'air et de la chaleur, et reçu dans une solution d'iodure (*Dechan*) ⁴. Il vaut incontestablement mieux opérer la mise en liberté de l'iode en présence de sulfure de carbone, comme le font la plupart des auteurs, séparer la solution sulfocarbonique d'iode (*Carnot*) qu'on reçoit sur un papier mouillé et continuer à épuiser la solution aqueuse par du sulfure de carbone jusqu'à ce qu'il se sépare complètement incolore; le sulfure de carbone est lavé à l'eau. Le filtre, placé au-dessus d'un flacon bouchant à l'émeri, est percé. La solution sulfocarbonique d'iode est additionnée d'une solution de bicarbonate de soude, à laquelle on a ajouté un peu d'eau de Seltz, puis titrée au moyen d'une solution d'hyposulfite de soude ⁵.

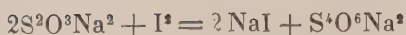
¹ FRIEDHEIM et MEYER. Zeitschr. f. Anorg. Chem., t. 1, p. 405.

² WORTMANN. Loc. Cit.

³ ENGEL. C. R. Année 1894, t. 118, p. 1263. « Sur la Séparation analytique du chlore et du brome. »

⁴ DECHAN. Loc. cit.

⁵ J'indiquerai pour mémoire que ce titrage s'effectue en ajoutant goutte à goutte la solution d'hyposulfite de soude placée dans une burette graduée et agi-



L'épuisement par le sulfure de carbone, bien que rapide, a été évité par Lebeau ¹ de la façon suivante : l'iodure est décomposé par une solution titrée d'eau bromée en présence de sulfure de carbone et de sulfate d'indigo. Après chaque addition de brome, le liquide est agité, ce qui détermine la dissolution de l'iode dans le sulfure de carbone. Lorsque tout l'iodure est décomposé, le brome décolore l'indigo, et la disparition de cette coloration bleue indique la fin de la réaction ; mais il est incontestable que cette méthode n'est applicable qu'au dosage de l'iodure.

Quoi qu'il en soit, par ces différents procédés les auteurs enlèvent tout l'iode de l'iodure de la solution.

Méthodes de déplacement du Brome. — Les solutions contenant les chlorure et bromure solubles ou les solutions de mélange des trois halogénures débarrassées de l'iode par déplacement peuvent être employées au dosage du brome.

Figuier ² se servait pour cela d'une solution titrée de chlore qu'il ajoutait à la solution de bromure jusqu'à ce que, après ébullition de celle ci et affusion d'une nouvelle dose d'eau de chlore, il ne se produisit plus de teinte jaune.

tant après chaque addition. La fin de l'opération est indiquée par la disparition de la coloration rose du sulfure de carbone.

¹ LEBEAU. C. R. Année 1890, t. 110, p. 520. « Sur le dosage des Eléments halogènes libres et la détermination des iodures en présence des chlorures et des bromures. »

² FIGUIER. Année 1850. C. R. t. 31, page 898. « Mémoire sur le dosage du brome. »

La plupart des auteurs qui se sont occupés de la séparation des bromure et chlorure déplacent le brome par les agents d'oxydation.

Guyard ¹, Dechan ², Friedheim et Meyer ³, Carnot ⁴, le déplacent par le bichromate de potasse ou l'acide chromique et l'acide sulfurique à chaud. Jannasch et Aschof ⁵, Hart ⁶ et Weiss ⁷ le déplacent par le permanganate de potasse, et, comme il a été indiqué, White ⁸ et Berglund ⁹ ajoutent au permanganate de potasse, le premier du sulfate d'alumine, le second du sulfate acide de potassium dans des solutions de bromure et chlorure sensiblement neutres, afin d'éviter le dégagement de chlore. Wortmann ¹⁰ déplace le brome en solution acétique par le bioxyde de plomb.

Le brome mis en liberté dans ces diverses réactions peut être entraîné à froid par un courant d'air dans une solution de potasse, où il se transforme en bromure et hypobromite. Celui-ci est réduit par un peu d'ammoniaque (Berglund); le bromure est ensuite dosé volumétriquement par l'azotate d'argent. Le brome peut être encore reçu dans une solution d'iodure, où il met en liberté une quantité proportionnelle

¹ GUYARD. *Loc. cit.*

² DECHAN. *Loc. cit.*

³ FRIEDHEIM et MEYER. *Loc. cit.*

⁴ CARNOT. *Loc. cit.*

⁵ JANNASCH et ASCHOFF. *Loc. cit.*

⁶ HART. *Loc. cit.*

⁷ WEISS. *Loc. cit.*

⁸ WHITE. *Loc. cit.*

⁹ BERGLUND. *Loc. cit.*

¹⁰ WORTMANN. *Loc. cit.*

d'iode qui est titrée à l'hyposulfite de soude. Une modification heureuse de ce mode opératoire est due à Carnot¹, qui effectue la décomposition des bromures par le mélange chromosulfurique dans une ampoule à brome, à une température de 60 ou 70°. Après refroidissement, du sulfure de carbone est ajouté dans l'ampoule et décanté après agitation et repos. Le brome contenu dans le liquide est épuisé par le sulfure de carbone. La solution sulfocarbonique, reçue sur un filtre mouillé, est débarrassée de toute trace d'acide chromique par lavage à l'eau, placée dans un flacon et agitée avec une solution d'iodure de potassium. L'iode mis en liberté en quantité proportionnelle à la quantité de brome est titré à l'hyposulfite de soude.

La méthode d'Engel² est basée sur la décomposition des bromures à chaud par le persulfate d'ammoniaque *sans addition d'acétate de soude*, qui empêche la mise en liberté du brome ; mais l'auteur indique de recevoir les vapeurs qui se dégagent dans une solution d'acide sulfureux pour le transformer en acide bromhydrique, parce que le persulfate d'ammoniaque en excès, qu'il faut ajouter à la solution pour amener la décomposition complète des bromures, fournit une petite quantité de corps volatil (probablement de l'ozone) qui décompose un peu d'iodure. L'acide bromhydrique est dès lors titré par les méthodes habituelles.

Les chlorures qui ne sont pas décomposés par ces diverses méthodes peuvent être ensuite titrés, soit par différence, soit directement.

¹ CARNOT. *Loc. cit.*

² ENGEL. *Loc. cit.*

DEUXIÈME PARTIE

CRITIQUE DE QUELQUES UNES DES MÉTHODES

Je n'ai pas cru devoir étudier les méthodes indirectes ou les méthodes par précipitation, qui sont toujours longues et présentent des manipulations délicates ; les méthodes par déplacement des métalloïdes sont plus tentantes par leur rapidité. Ce sont celles sur lesquelles j'ai porté mes efforts.

Dosage des iodures

J'indiquerai tout d'abord les résultats que j'ai obtenus en dosant un iodure en l'absence ou en présence d'un bromure, en raison des difficultés que pouvait présenter ce dosage.

J'ai effectué une solution d'iodure de potassium à 1/100, que j'ai titrée pondéralement par précipitation à l'état d'iodure d'argent ; j'ai ainsi trouvé 0 gr. 996 d'iodure alcalin pour 100 cent. cubes de solution.

J'ai titré l'iodure en déplaçant l'iode, soit par le persulfate d'ammoniaque, soit par le bichromate de potasse ou l'acide chromique et l'acide sulfurique à froid, soit par l'azotite de sodium et l'acide sulfurique, en présence du sulfure de carbone ; l'iode a été titré ensuite avec une solution d'hyposulfite de soude ; la teneur de celle-ci avait elle-même

été déterminée d'une part au moyen d'une solution titrée d'iode sublimé sur l'iode de potassium, d'autre part par précipitation à l'état de sulfure d'argent. Ces deux procédés donnent des résultats très concordants d'après les recherches de MM. Henri Imbert, Lavit et Debono¹.

Les résultats de mes expériences sont rapportés dans le tableau ci-après :

Dosage de l'iodure seul

Nos D'ORDRE	Volume de solution d'iodure de potassium à 0 gr. 996 pour 100 cc. employé.	Quantité d'io- dure de po- tassium cal- culée pour les volumes em- ployés.	Quantité d'iodure de potassium trouvée par		
			$S^2O^8(AzH^4)^2$	$Cr^{2+}K^2 + SO^4H^2$	$AzO^2Na + SO^4H^2$
1	5 cc.	0 gr. 0498	0 gr. 04897	0 gr. 0498	»
2	5 cc.	0 gr. 0498	0 gr. 0498	0 gr. 0498	»
3	10 cc.	0 gr. 0996	»	»	0 gr. 098835

Ces résultats sont de la plus grande précision. J'ai opéré alors sur des mélanges d'iodure et de bromure en proportions variables. La première expérience porte sur un mélange contenant un grand excès d'iodure, la deuxième au contraire comporte un mélange à grand excès de bromure ; dans l'un et l'autre cas l'iodure seul a été décomposé par le mélange chromosulfurique ou au moyen de l'azotite de sodium et l'acide sulfurique.

¹ H. IMBERT, LAVIT et DEBONO.—*Bulletin de pharmacie du Sud-Est*, 8^{me} année mai 1903, « Comparaison entre diverses méthodes de dosage des hyposulfites solubles ».

Dosage de l'iodure dans un mélange d'iodure et de bromure

Nos d'ordre	Noms des substances	Poids d'IK et KBr mis en expérience	Poids d'IK calculé p. 100 gr. du mélange.	Quantité d'IK trouvée par $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2 + \text{SO}^4\text{H}^2$		Quantité d'IK trouvée par $\text{AzO}^2\text{Na} + \text{SO}^4\text{H}^2$	
				Pour la quantité mise en expérience	Pour cent	Pour la quantité mise en expérience	Pour cent
		gr.		gr.		gr.	
1	IK	0.498	91.16	0.495972	90.70	0.49687	90.9
	BrK	0.04825	»	»	»	»	»
2	IK	0.0498	9.3	0.0494175	9.28	0.049417	9.28
	BrK	0.4825	»	»	»	»	»

Ces nombres prouvent la précision des deux méthodes et montrent que le procédé de dosage d'un iodure en présence de bromure par déplacement de l'iode au moyen des acides chromique et sulfurique *à froid*, ainsi que l'avaient indiqué Henri Imbert et Compan, donne des résultats aussi exacts que la méthode à l'acide azoteux. Je n'ai pas cru devoir essayer, pour les mélanges d'iodure et bromure, le procédé d'Engel au persulfate d'ammoniaque en présence d'acétate de soude parce que l'iode est dans ce cas mis en liberté avec une extrême lenteur.

Les résultats qui viennent d'être exposés m'ont dispensé d'étudier les mélanges d'iodure et chlorure.

Dosage des bromures.

Avant d'aborder le mélange de chlorure et bromure, j'ai cru devoir étudier le dosage des bromures seuls, par les divers procédés de déplacement du brome.

Procédés à l'acide chromique et à l'acide sulfurique à chaud.

— Je dirai tout de suite que je n'ai pu trouver des ampoules à brome parfaitement étanches pour les vapeurs qui se dégagent à la température de l'expérience, ce qui m'a empêché d'employer le mode opératoire de Carnot. Mais j'ai étudié avec assez de détail le procédé de Dechan; il est basé sur la réaction :



J'ai fait une solution à 1/100 de bromure de potassium qui contenait en réalité, d'après le dosage pondéral, 0 gr. 979 pour cent de bromure de potassium; j'ai opéré chaque fois sur 20 centimètres cubes de la solution, soit 0 gr 1958 de bromure pur et je recevais les vapeurs de brome entraîné par un courant d'air dans une solution d'iodure.

L'équation montre que, théoriquement, il faudrait pour la quantité de bromure mise en œuvre, 0 gr. 0549 d'acide chromique. J'ai opéré une première fois avec 0 gr. 168 d'acide chromique et 1 gramme d'acide sulfurique. La quantité de brome mise en liberté a été à peine suffisante pour colorer sensiblement l'iodure de potassium. J'ai alors recommencé successivement avec 1 gr. 50, 2 gr. 50 et 5 gr. d'acide chromique en présence de 5 cc. d'acide sulfurique pur, en faisant varier le temps de chauffe. Les résultats ont été :

1^{re} expérience : 0 gr. 1615 de KBr après 2 heures de chauffe.

2 ^{me}	—	0 gr. 1791	—	3	—
3 ^{me}	—	0 gr. 1645	—	3	—
4 ^{me}	—	0 gr. 1645	—	3	—
5 ^{me}	—	0 gr. 1645	—	4	—
6 ^{me}	—	0 gr. 1752	—	4	—

Les résultats obtenus sont donc inconstants et toujours notablement inférieurs au résultat théorique. Pour cette

raison, j'ai essayé la décomposition du bromure par l'acide sulfurique et le bichromate de potasse en tubes scellés et à 100°, espérant favoriser, d'une part la mise en liberté du brome, et éviter d'autre part toute perte de ce métalloïde par les joints des appareils. En épuisant alors, comme le fait Carnot, la solution par le sulfure de carbone et agitant la solution sulfocarbonique de brome avec de l'iodure de potassium, j'en'ai plus retrouvé que des quantités faibles de brome. Cette dernière expérience indique manifestement que le brome ou l'acide bromhydrique s'oxydent sous l'influence du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique. Pour avoir une confirmation de cette idée, les liqueurs qui provenaient de la méthode Dechan ont été traitées par une nouvelle quantité de mélange chromosulfurique; l'absence de tout dégagement de brome a montré que la réaction avait été totale. Les liqueurs ont ensuite été réduites par le zinc et l'acide sulfurique. Après réduction, une nouvelle addition de mélange chromosulfurique a toujours mis du brome en liberté, et dans un cas la quantité de brome trouvée, traduite en bromure de potassium, a été de 0 gr. 002937 Cette même opération, effectuée sur les liqueurs provenant des tubes scellés, a donné des quantités bien plus considérables de brome. Il est donc permis de conclure que, si le mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique déplace la majeure partie du brome, une petite quantité, qui dépend évidemment dans la méthode de Dechan de l'entraînement plus ou moins rapide du corps par le courant d'air, passe à l'état de composé oxygéné (acide bromique).

Méthode au persulfate d'ammoniaque (Engel). — Bien que l'auteur ait indiqué dans son procédé de ne pas recevoir le

brome dans une solution d'iodure à cause de la décomposition que l'ozone (probablement), provenant de l'altération du persulfate en excès, exerce sur l'iodure de potassium, c'est cependant dans ce réactif que le brome a été reçu dans les expériences suivantes :

L'opération a porté une première fois sur un gramme de bromure de potassium contenant en réalité 0 gr. 979 de KBr pur. Il a été retrouvé 0 gr. 969376 de bromure de potassium, soit une erreur en moins de 0 gr. 01, ce qui fait sensiblement un pour cent de sel. Mais en opérant sur des quantités plus faibles, 0 gr. 1958 de bromure de potassium, les résultats sont entachés d'une erreur plus considérable.

1 ^{re} expérience :	0 gr. 182125
2 ^e — :	0 gr. 182125
3 ^e — :	0 gr. 1645
4 ^e — :	0 gr. 1821

En prenant le résultat le plus favorable, 0 gr. 1821, l'erreur par défaut est encore de 6,9 pour cent. Cependant, d'après l'action qu'exercent les vapeurs dégagées par le persulfate d'ammoniaque chauffé seul sur l'iodure de potassium, le dosage aurait dû présenter une erreur par excès. L'oxydation du brome par le persulfate d'ammoniaque a été du reste démontrée dans ce cas comme précédemment.

Méthode au permanganate de potasse. — Il suffit, pour faire la critique de cette méthode, de se rappeler que l'acide chlorhydrique décompose le permanganate de potasse avec dégagement de chlore et que les auteurs ont été ainsi amenés à opérer, soit avec le sulfate acide de potassium

(Berglund), soit avec le sulfate d'alumine (White), qui empêchent le dégagement de chlore. Les conditions si minutieuses de concentration, indiquées par Berglund lui-même, rendent le procédé d'une application trop délicate. D'ailleurs, en opérant à chaud, on n'évite pas non plus l'oxydation du brome.

Méthode au bioxyde de plomb et à l'acide acétique (Wortmann — La critique de ce procédé résulte des observations de l'auteur lui-même et a été faite successivement par Müller et Kirscher ¹ et par Berglund ².

D'après Wortmann, dans le cas d'un mélange de bromure et chlorure, il convient d'ajouter à la solution un sulfate soluble qui empêche la formation de chlorure de plomb peu soluble. Mais Müller et Kirscher affirment qu'il se dégage dans ce cas du chlore et de l'acide carbonique provenant de la destruction de l'acide chloracétique formé. D'autre part, Berglund reconnaît l'utilité du sulfate ajouté à la solution *pour empêcher la formation du bromure de plomb*. Malgré tout, les résultats ne sont pas satisfaisants, si bien que Wortmann en arrive à l'emploi d'acide acétique à 3/100 seulement dans le cas où le brome est chassé à chaud, et à 5/100 si le brome est chassé par un courant d'air froid, «L'acide acétique concentré, ajoute-t-il, est à rejeter dans les deux cas, non parce que le chlore pourrait être mis en liberté, mais à cause de la formation du bromate.»

J'ai tenté le dosage d'un bromure seul par la méthode de

¹ MÜLLER et KIRSCHER. *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. 38, p. 354. « Critique sur le procédé Wortman ».

² BERGLUND. *Zertebr. analyt. Chem.*, t. 18, p. 298. Sur la méthode de Wortmann pour doser le chlore à côté du brome».

Wortmann ; je me suis d'abord assuré que le mélange de bioxyde de plomb et d'acide acétique employé ne donnait pas de vapeurs décomposant l'iodure de potassium. L'opération a été ensuite effectuée sur 20 cc. de la solution de bromure, soit 0 gr. 1958 de ce sel. Les résultats ont été :

1 ^{re} expérience ;	0 gr. 1116	de KBr	après 1 heure et demie de chauffe.		
2 ^{me}	—	0 gr. 1145	—	2	—
3 ^{me}	—	0 gr. 1522	—	2	—
4 ^{me}	—	0 gr. 1504	—	3	—
5 ^{me}	—	0 gr. 1551	—	5	—

Il résulte de là que la libération totale du brome exigerait un temps assez long, si toutefois elle avait lieu. Dans certaines de mes expériences, les quantités d'acide acétique ajoutées ont varié de 2 à 9 pour cent. Je suis donc de l'avis de Berglund : il est à peu près impossible de doser un bromure par le procédé Wortmann, soit qu'il se forme du bromure de plomb, soit qu'il se forme de l'acide bromique, ainsi que l'indique Wortmann.

On peut conclure que, dans toutes les méthodes de dosage d'un bromure par déplacement du brome sous l'influence d'un mélange oxydant, il se forme une petite quantité d'acide bromique à peu près indépendante de la quantité de bromure mise en œuvre, mais qui dépend et de la température et de la rapidité de séparation du brome et du mélange oxydant. C'est ce qui explique que dans la méthode au persulfate d'ammoniaque, en opérant sur une quantité notable de bromure, ainsi que l'a fait Engel, on trouve sensiblement le résultat théorique ; alors qu'en opérant sur de petites quantités, l'erreur s'accuse plus fortement.

Tous ces procédés deviennent inapplicables s'il s'agit de doser des quantités relativement faibles de bromure en présence de quantités élevées de chlorure.

TROISIÈME PARTIE

Nouvelle méthode de dosage d'un mélange de chlorure et bromure

DOSAGE PONDÉRAL

En raison des difficultés du dosage du brome par déplacement, j'ai indiqué, en collaboration avec M. Henri Imbert (*Bulletin du Sud-Est*, 8^e année, 10 juillet 1903), un procédé de dosage du brome par différence ¹.

¹ Si les expériences précédentes ne justifiaient pas à elles seules les recherches auxquelles nous nous sommes livrés, on en trouverait la justification dans les idées émises par plusieurs auteurs. Engel, dans le tome 118, p. 1263 des *Comptes rendus* (année 1894), s'exprime ainsi : « On n'a pu jusqu'ici séparer analytiquement le chlore et le brome par précipitation ; on ne connaît, d'autre part, *aucun corps* qui, dans un mélange de chlorure et de bromure, mette *exclusivement* en liberté l'un des métalloïdes, de manière que la séparation puisse être effectuée par dissolution ou distillation ».

Il m'est signalé au dernier moment un article de Benedict et Snell sur le dosage des chlorure, bromure et iodure, dont un extrait a paru dans le *Pharmaceutical Journal* du 12 décembre 1903. Les auteurs renoncent, *après nous*, au dosage direct d'un bromure en présence de chlorure pour l'effectuer par différence. Mais leur procédé me paraît notablement plus long que le nôtre : Ils mettent en effet, le brome en liberté par l'iodate de potasse en présence d'acide azotique. Pour doser le chlore par les méthodes argentimétriques, il faut alors se débarrasser de l'iodate par un léger excès d'iodure qui doit être à son tour décomposé par l'acide azotique à chaud ; il ne reste plus ainsi que les chlorures.

D'une part, on précipite un poids déterminé de chlorure et de bromure par l'azotate d'argent : on a un poids P d'halogénures d'argent. D'autre part, le même poids d'halogénures solubles est dissous; la solution, portée à l'ébullition, est additionnée d'un excès de persulfate d'ammoniaque; la majeure partie du brome se dégage, ainsi qu'il a été indiqué, et une quantité très faible passe à l'état d'acide bromique. L'addition d'azotate d'argent au liquide acidulé par l'acide azotique précipite alors seulement le chlorure d'argent. Bien que le bromate argentique soit peu soluble dans l'eau, comme il n'existe qu'en très faible quantité et que le liquide peut être fortement étendu, il n'y a pas à craindre d'erreur de ce chef, ainsi que le prouvent les résultats d'expérience qui vont suivre. Il suffit alors de retrancher du poids des deux halogénures d'argent trouvé primitivement le poids du chlorure d'argent déterminé dans la deuxième expérience pour en déduire le poids du bromure d'argent et passer de là au poids des chlorure et bromure solubles.

Nous avons opéré successivement sur deux mélanges dont l'un fortement chargé en chlorure, l'autre très riche en bromure; nous avons pris pour cela d'abord 40 cc. d'une solution de chlorure de sodium à 0 gr. 97 pour cent, et 10 cc. d'une solution de bromure de potassium à 0 gr. 965 pour cent, puis 10 cc. de la même solution de chlorure de sodium et 40 cc. de la solution de bromure de potassium; ces solutions avaient été titrées pondérablement. Les résultats trouvés ont été :

Nos D'ORDRE	Noms des substances	Poids de NaCl et de KBr mis en expérience	Poids de NaCl et de KBr trouvés	Différence entre les résultats théoriques et trouvés	Poids de NaCl et de KBr pour cent	
					Calculés	Trouvés
		gr.	gr.	gr.		
1	NaCl 40 cc. de sol.	0.388	0.3842	— 0.0038	80.08	79.29
	KBr 10 cc. de sol.	0.0965	0.1003	+ 0.0038	19.91	20.70
2	NaCl 10 cc. de sol.	0.097	0.09576	— 0.00124	20.08	19.82
	KBr 40 cc. de sol.	0.386	0.3872	+ 0.0012	79.91	80.17

Il résulte de ces expériences que :

1° Le dosage par différence du brome dans un mélange de chlorure et bromure, tel que je viens de l'indiquer, se fait avec beaucoup de précision ;

2° Le BrO^3Ag formé se dissout soit dans la quantité de liquide employé, soit dans les eaux de lavage ;

3° Le bromure employé ne contenait pas de chlorure ; dans le cas contraire, on eût trouvé dans les expériences un excès de NaCl.

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE.

Des résultats aussi satisfaisants m'ont engagé à appliquer la méthode volumétriquement en employant, d'une part le procédé de Volhard, qui permet le dosage argentimétrique en solution légèrement nitrique, d'autre part le procédé cyano-argentimétrique de Denigès.

Méthode Charpentier-Volhard. — Le mélange de chlorure et de bromure a été additionné de 20 gouttes d' AzO^3H pur, puis d'un excès connu de solution titrée d' AzO^3Ag ; le

liquide était porté à 500 cc., dont il était prélevé, après filtration, 250 cc. Ce volume de liqueur était alors additionné de 5 cc. de solution saturée à froid d'alun de fer et d'ammoniaque; il se trouvait ainsi suffisamment acide et étendu pour ne pas posséder de coloration sensible; l'excès d' AzO^3Ag était tiré au moyen d'une solution elle-même titrée de sulfocyanate d'ammonium.

Le tableau ci-après contient les résultats obtenus :

N ^o D'ORDRE	NOMS DES SUBSTANCES	Poids de Na Cl et K Br		Poids de Na Cl et K Br %.	
		CALCULÉS	TROUVÉS	CALCULÉS	TROUVÉS
		gr.	gr.		
1	Na Cl — 50 cc. de sol.....	0.485	0.48387	83.40	83.21
	K Br — 10 cc. de sol.....	0.0965	0.09763	16.59	16.78
2	Na Cl — 50 cc. de sol.....	0.485	0.48387	83.40	83.21
	K Br — 10 cc. de sol.....	0.0965	0.09763	16.59	16.78
1	Na Cl — 10 cc. de sol.....	0.097	0.09735	50.12	50.31
	K Br — 10 cc. de sol.....	0.0965	0.09615	49.87	49.68
2	Na Cl — 10 cc. de sol.....	0.097	0.09735	50.12	50.31
	K Br — 10 cc. de sol.....	0.0965	0.09615	49.87	49.68
3	Na Cl — 10 cc. de sol.....	0.097	0.09735	50.12	50.31
	K Br — 10 cc. de sol.....	0.0965	0.09615	49.87	49.68
1	Na Cl — 10 cc. de sol.....	0.097	0.09632	16.73	16.62
	K Br — 50 cc. de sol.....	0.4825	0.48318	83.26	83.37
2	Na Cl — 10 cc. de sol.....	0.097	0.09632	16.73	16.62
	K Br — 50 cc. de sol.....	0.4825	0.48318	83.26	83.37
1	Na Cl — 5 cc. de sol.....	0.0485	0.04816	4.78	4.75
	K Br — 100 cc. de sol.....	0.965	0.96535	92.20	92.24

Ainsi la méthode de Charpentier et Volhard donne d'excellents résultats, quelles que soient les proportions relatives de chlorure et bromure, puisque ces proportions ont varié de 16,73 0/0 de chlorure et 83,26 0/0 de bromure à 4,78 0/0 de chlorure et 95,20 0/0 de bromure.

Méthode de Denigès ou cyano-argentimétrie. — On sait que cette méthode est basée sur la précipitation des chlorures et des bromures en milieu nitrique par AzO^3Ag . Après filtration pour séparer les halogénures d'argent insolubles, il est prélevé une partie aliquote du liquide qui doit être telle, qu'elle ne doit pas contenir une quantité d'halogénures supérieure à 0 gr. 11 exprimés en chlorure de sodium. Le liquide est alors additionné de 15 cc. d' AzH^3 et d'un volume de solution de CyK titrée, correspondant à la solution argentique, égal au volume de solution d' AzO^3Ag . Le réactif témoin est constitué par une dizaine de gouttes de solution d' IK à 20 0/0. L'excès de CyK est titré avec la solution d'argent ajouté jusqu'à opalescence due à la formation d'iodure d'argent. Les résultats ont été :

N ^o D'ORDRE	NOMS DES SUBSTANCES	Poids de Na Cl et K Br		Poids de Na Cl et K Br o/o	
		CALCULÉS	TROUVÉS	CALCULÉS	TROUVÉS
		gr.	gr.		
1	Na Cl — 50 cc. de sol.....	0.485	0.4884	83.40	83.98
	K Br — 10 cc. de sol.....	0.0965	0.0931	16.59	16.01
2	Na Cl — 50 cc. de sol.....	0.485	0.4884	83.40	83.98
	K Br — 10 cc. de sol.....	0.0965	0.0931	16.59	16.01
1	Na Cl — 10 cc. de sol... ..	0.097	0.09687	50.129	50.043
	K Br — 10 cc. de sol.....	0.0965	0.0967	49.87	49.956
2	Na Cl — 10 cc. de sol.....	0.097	0.09687	50.129	50.043
	K Br — 10 cc. de sol.....	0.0965	0.0967	49.87	49.956
3	Na Cl — 10 cc. de sol... ..	0.097	0.09687	50.129	50.043
	K Br — 10 cc. de sol.....	0.0965	0.0967	49.87	49.956
1	Na Cl — 10 cc. de sol.....	0.097	0.09733	16.73	16.79
	K Br — 50 cc. de sol.....	0.4825	0.48217	83.26	83.20
1	Na Cl — 5 cc. de sol.....	0.04825	0.04864	4.78	4.79
	K Br — 100 cc. de sol.....	0.965	0.9648	95.20	95.20
2	Na Cl — 5 cc. de sol.....	0.04825	0.04864	4.78	4.79
	K Br — 100 cc. sol.....	0.965	0.9648	95.20	95.20

Ainsi, par ces diverses méthodes, nous évitons le dosage du brome par déplacement au moyen des agents d'oxydation, déplacement qui n'est que partiel.

Les résultats obtenus, soit par la méthode pondérale, soit par les deux méthodes volumétriques indiquées, ne me paraissent rien laisser à désirer.

DOSAGE D'UN MÉLANGE D'IODURE, BROMURE ET CHLORURE SOLUBLES

En présence de la méthode de dosage des iodures par déplacement de l'iode au moyen des agents d'oxydation (bichromate de potassium, ou acide chromique et SO^4H^2 à froid, acide azoteux ou persulfate d'ammonium) et de la méthode de dosage d'un mélange de chlorure et bromure précédemment exposée, j'ai abordé le cas plus complexe d'un mélange des trois halogénures solubles. L'iode a été déplacé, soit par $\text{CrO}^3 + \text{SO}^4\text{H}^2$ à froid, soit par AzO^3H en solution sulfurique. J'ai renoncé à l'emploi du persulfate d'ammonium, qui demande un temps beaucoup trop long pour la mise en liberté totale de l'iode.

La teneur en iodure de la solution étant ainsi connue, pour doser le chlore, il faut chasser le brome à chaud par les agents d'oxydation en opérant sur le liquide débarrassé de l'iode et non pas sur un nouveau volume de liquide. L'iodure donnerait dans ce cas une notable quantité d'acide iodique qui formerait par AzO^3Ag , même en solution nitrique, de l'iodate d'argent, bien plus insoluble que le bromate, et qui fausserait les résultats. Dans ce cas, je donne la préférence à la mise en liberté de l'iode par l' AzO^3H à froid, puis

du brome par le persulfate d'ammoniaque à chaud, de façon à avoir des liqueurs toujours incolores et exemptes de sel métallique.

Les dosages du chlorure restant dans la deuxième opération et de la totalité des halogénures dans la liqueur primitive ont été effectués au moyen des méthodes volumétriques de Volhard ou de Denigès.

N ^{os} D'ORDRE	NOMS DES SUBSTANCES	Poids de IK, K Br et Na Cl		Poids de IK, K Br et Na Cl %	
		CALCULÉS	TROUVÉS	CALCULÉS	TROUVÉS
		gr.	gr.		
1	IK — 5 cc. de sol.....	0.0498	0.0494175	7.91	7.8527
	K Br — 50 cc. de sol....	0.4825	0.4818	76.67	76.562
	Na Cl — 10 cc. de sol....	0.097	0.09807	15.41	15.584
2	IK — 50 cc. de sol.....	0.498	0.49597	77.419	77.10
	K Br — 5 cc. de sol....	0.04825	0.050278	7.5	7.816
	Na Cl — 10 cc. de sol....	0.097	0.0970	15.079	15.08
3	KI — 10 cc. de sol.....	0.0996	0.098835	33.98	33.72
	K Br — 10 cc. de sol....	0.0965	0.09619	32.923	32.818
	Na Cl — 10 cc. de sol ...	0.097	0.09807	33.09	33.46

Comme on peut s'en rendre compte, les résultats de l'expérience sont très comparables à ceux qui proviennent du calcul.

QUATRIÈME PARTIE

Application de notre méthode aux bromures des pharmacies.

Il est si facile d'effectuer le dosage des iodures que je n'ai pas cru devoir appliquer des méthodes déjà connues aux iodures que l'on trouve en pharmacie; mais, sur les indications de M. H. Imbert, qui a prélevé lui-même des échantillons de bromure durant les inspections des pharmacies, j'ai dosé par notre méthode le brome et le chlore contenus dans ces sels.

Bromures commerciaux

Bromures d'ammonium

	N ^o D'ORDRE	QUANTITÉ de Br. %	QUANTITÉ d'AzH ⁺ Br. %	QUANTITÉ de Cl %
(Quantité théorique de Br: 81,63 %)	1	75.35	92.40	0.3288
	2	72.5445	88.867	0.65772
	3	76.7157	93.976	Néant.
	4	78.4665	96.121	0.16443
	5	76.986	94.307	Néant.
	6	76.2457	93.40	Néant.

Bromures de sodium

	N ^{os} D'ORDRE	QUANTITÉ de Br. %	QUANTITÉ de Na Br. %	QUANTITÉ de Cl %
(Quantité théorique de Br : 77,669 %)	1	73.2847	94.354	Néant.
	2	73.2847	94.354	Néant.
	3	74.025	95.307	Néant.
	4	74.025	95.307	Néant.

Bromures de potassium

	N ^{os} D'ORDRE	QUANTITÉ de Br. %	QUANTITÉ de K Br. %	QUANTITÉ de Cl %
(Quantité théorique de Br : 67,22 %)	1	60.1686	89.50	2.95974
	2	65.142	96.868	0.82215
	3	59.328	88.309	2.6388
	4	60.771	90.396	0.98658
	5	65.78149	97.849	0.98658
	6	63.6415	94.666	Néant.
	7	60.70	97.849	1.31544

Bromures de strontium SrBr².6H²O

	N ^{os} D'ORDRE	QUANTITÉ de Br. %	QUANTITÉ de SrBr ² %	QUANTITÉ de Cl %
(Quantité théorique de Br : 44.966 %)	1	44.8756	69.153	0.3488
	2	38.4648	59.274	2.30202
	3	42.9345	66.162	Néant.
	4	42.9345	66.162	0.3288
Quantités théoriques de SrBr ² anhydre : 69,57 %	5	42.9345	66.162	0.3288
	6	42.19425	65.021	0.65772
	7	45.15525	69.584	Néant.
	8	42.9345	66.162	0.49329
	9	42.19425	65.021	0.16443

Les bromures d'ammonium, de sodium et de potassium analysés ne sont pas des bromures absolument purs ; leur

teneur en impureté a varié de 11 o/o environ pour les plus mauvais, à 2 o/o pour les meilleurs, leur teneur en chlorure n'est cependant pas très considérable, mais il est bien certain que, si pour le bromure de potassium notamment, on admet une tolérance de 1 o/o en carbonate, on ne peut accepter un sel à 11 o/o d'impuretés. La plupart des bromures de strontium, au contraire, que j'ai examinés peuvent être considérés comme du Br^2Sr à 6 molécules d'eau de cristallisation parfaitement pur. Seul, l'échantillon n° 2 contient une quantité trop considérable de produits étrangers.

CONCLUSIONS

J'ai cru ne pas devoir faire une révision des procédés indirects de dosage d'halogénures, parce qu'ils consistent en opérations longues et délicates.

Voici comme conclusions le résultat de mes recherches :

1° J'ai étudié les procédés de dosage basés sur le déplacement de l'iode d'un iodure. J'ai montré qu'en dehors des méthodes où les auteurs ont indiqué le déplacement par le brome, méthodes qui ne peuvent être appliquées à des mélanges, on arrive à doser très exactement un iodure à côté des autres halogénures, soit par AzO^2H en solution sulfurique, soit par $\text{CrO}^3 + \text{SO}^4\text{H}^2$ à froid (méthode Imbert et Compan). Le persulfate d'ammonium à froid (Engel) permet aussi de doser les iodures en présence des chlorures; mais en présence de bromures, l'épuisement par CS^2 est beaucoup trop long.

2° Les méthodes de dosage basées sur le déplacement du brome par les agents d'oxydation à chaud ne libèrent pas le brome total parce qu'une partie, très faible, en vérité, de celui-ci passe à l'état de composé oxygéné (acide bromique).

3° J'ai indiqué, en collaboration avec M. H. Imbert, un procédé de dosage par différence des bromures en présence de chlorures qui s'appuie sur le principe suivant:

a) La totalité des halogénures est précipitée dans un volume déterminé de liquide à l'état de sel d'argent et le poids des halogénures d'argent déterminé; "

b) La majeure partie du brome est chassée ensuite par le persulfate d'ammonium à chaud dans le même volume de liquide. Les chlorures sont précipités à l'état de AgCl et pesés. Le BrO^3Ag , qui pourrait se précipiter pendant les opérations, reste en dissolution, grâce au volume de liquide employé.

c) Du poids total des halogénures d'argent on déduit le poids du chlorure d'argent pour avoir, par différence, celui du bromure.

4° J'ai rendu la méthode volumétrique par application des procédés de Volhard et de Denigès.

5° Les considérations précédentes permettent le dosage exact d'un mélange d'iodure, bromure et chlorure solubles. Pour cela, l'iode est d'abord libéré, soit au moyen de $\text{CrO}^3 + \text{SO}^4\text{H}^2$ à froid, soit au moyen de AzO^2H . Pour le dosage du brome et du chlore, l'iode est mis en liberté dans une deuxième partie du liquide par l'acide azoteux à froid en présence de CS^2 , à cause de la facilité avec laquelle il se forme à chaud par les mélanges oxydants de l'acide iodique. La majeure partie du brome est chassée ensuite par S^2O^8 (AzH^4)² à chaud, le chlore restant est dosé volumétriquement. La totalité des halogénures est déterminée volumétriquement sur une troisième portion de liqueur. Le brome est calculé par différence.

6° J'ai fait l'application de cette méthode à l'essai des bromures des pharmacies. Il résulte de mes expériences que, exception faite pour les bromures de strontium, qui étaient à peu près purs, quelques-uns de ces sels seulement présentent une richesse suffisante. Les autres contenaient jusqu'à 11 % d'impuretés.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- BAUBIGNY ET RIVALS. — Année 1897. — C. R., tom. 124, pag. 859.
— Sur la séparation du chlore et du brome.
- Année 1897. — C. R., tom. 125, pag. 527. — Procédé de séparation et de distillation du brome d'un mélange de chlorure et bromure alcalins.
- Année 1897. — C. R., tom. 125, pag. 607. — Séparation et dosage par voie directe du chlore et du brome contenus dans un mélange de sels alcalins.
- BAUBIGNY. — Année 1898. — C. R., tom. 127, pag. 1219. — Séparation et dosage des éléments halogènes dans leurs combinaisons avec l'argent.
- Année 1899. — C. R., tom. 128, pag. 51. — Méthode générale de séparation du chlore, du brome et de l'iode mélangés à l'état de sels d'argent.
- Année 1899. — C. R., tom. 128, pag. 1161. — Recherches sur la séparation de traces de brome existant dans les chlorures.
- Année 1899. — C. R., tom. 128, pag. 1237. — Recherche et dosage de traces de brome en présence d'un grand excès de chlorure.
- S. BENEDICT ET J.-F. SNELL. — « Journal american Chemical Society », 25, 1, 138. — Détermination des chlorures, bromures et iodures.
- BENNET ET PLAEWEAY. — Année 1896. — « Amer. Chem. Journ. », tom. 18, pag. 687. — Détermination quantitative des 3 halogènes, chlore, brome, iode, en présence les uns des autres.
- BERGLUND. — Année 1885. — Zeitschr. analyt. Chem., tom. 18,

- pag. 298. — Sur la méthode de Wortmann pour doser le chlore à côté du brome.
- BERGLUND. — Année 1885. — Zeitschr. analyt. Chem., tom. 24, pag. 184-195. — Méthode pour séparer qualitativement le chlore et le brome.
- BLAU. — Détermination du chlore à côté du brome d'après Berglund. — Ref. 1899, pag. 1048.
- BOUGAULT. — Année 1899. — « Ann. de Chimie anal », pag. 265. — Dosage et séparation du chlore, du brome et de l'iode.
- BUGARSKY. — Zeitschr. anorg. Chem., tom. 10, pag. 367-397. — Nouvelle méthode pour la séparation quantitative du chlore et du brome.
- CARNOT. — Année 1898. — C. R., tom. 126, pag. 187. — Sur la séparation et le dosage de l'iode, du brome et du chlore.
- CAVAZZI. — « Gazzetta chimica Italiana », tom. 13, pag. 727. — Sur l'emploi du sulfate ferrique pour la séparation d'un iodure alcalin à côté d'un chlorure et d'un bromure.
- COL. — Année 1901. — Bull. des Sc. Pharmacologiques, pag. 149. — Remarques sur la recherche du brome et de l'iode dans l'urine.
- DÉCHAN. — « Chemical Society », tom. 49, pag. 682. Recherche et dosage de l'iode, du brome et du chlore.
- DELURY (Ralph. E.). — Phys. Chem., tom. 7, n° 4, pag. 231-233. — Vitesse d'oxydation de l'iodure de potassium par l'acide chromique.
- DENIGÈS. — Traité d'analyses. A. Storck et C^{ie} Lyon.
- DONATH. — « Zeitschr. f. anal. Chem. », tom. 19, pag. 19. — Sur une méthode de séparation de l'iode d'avec le brome et le chlore.
- ENGEL. — Année 1894. — C. R., tom. 118, pag. 1263 — Sur la séparation analytique du chlore et du brome.
- FIGUIER. — Année 1850. — C. R., tom. 31, pag. 898. — Mémoire sur le dosage du brome.
- FRESENIUS. — Traité d'analyses.
- FRIEDHEIM et MEYER. — « Zeitschrift f. anorg. Chem. », tom. 1, pag. 405-422.

- GOUGH et ENSIGN. — « Amer. Journal of science, » (3), tom. 11, pag. 145-152. — Détermination directe du brome dans les mélanges de bromure et iodure alcalins.
- GOUGH et BROWNING. — « American journal of science, » (3), tom. 39, pag. 188-201. — Un procédé pour déterminer l'iode dans un mélange de sels haloïdes.
- Zeitschr. f. anorg. Chem., tom. 4, pag. 178. — Dosage de l'iode dans les sels halogènes par l'acide arsenique.
- GOUGH et MAR. — « American journal of science », (3) tom. 39, pag. 293. — Deux méthodes de détermination directe du chlore dans les mélanges de chlorure et iodure alcalins.
- GRANGE. — Année 1851, C. R., tom. 33, pag. 627. — Nouveau moyen de reconnaître l'existence des plus faibles traces d'iode et d'iodure et de séparer de ces corps les bromures qui y sont mêlés.
- GRÖGER. — « Zeitschr. f. angew. Chem. ». Année 1894, pag. 52-54. — Détermination quantitative de l'iode à côté du chlore et du brome.
- GUYARD. — « Bulletin de la Société Chimique. » (Année 1879), tom. 31, pag. 301. — Procédé de séparation et de dosage du chlore, du brome et de l'iode.
- GRIFFITHS et FAIRBANKS. — « Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. ». R. 1895, pag. 860. — Détermination de l'iode à côté du chlore et du brome.
- O. HENRY fils. — « Journal de pharmacie et de chimie. » — 3^e série, tom. 15, pag. 626-627. — Analyse de l'eau du premier puits artésien foré à la gare de Saint-Ouen.
- « Journal de pharmacie et de chimie. » 2^e série, tom. 21, pag. 255. — Séparation de l'iode et du brome.
- « Journal de pharmacie et de chimie. » 2^e série, tom. 27, pag. 423. — Emploi du permanganate pour la recherche de l'iode et du brome existant dans les eaux minérales à l'état de combinaisons salines.
- O. HENRY et HUMBERT. — Année 1857. C. R., tom. 44, pag. 634. — Nouvelle méthode pour rechercher l'iode et le brome; présence de l'iode dans l'eau de Vichy.

- HART. — *Chemical News*; tom. 50, pag. 268. — Une nouvelle méthode pour la séparation de l'iode, du brome et du chlore.
- H. IMBERT et P. COMPAN. — « *Bulletin de la Société chimique de Paris* ». Année 1899; tom. 21, pag. 315. — Dosage volumétrique du carbone.
- H. IMBERT, LAVIT et DEBONO. — « *Bulletin du S.-Est.* 8^e année. Mai 1903. — Comparaison entre diverses méthodes de dosage des hyposulfites solubles.
- P. JANNASCH et K. ASCHOFF. — *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, tom. 1., pag. 144-149. — Une nouvelle séparation directe du chlore, du brome et de l'iode.
- P. JANNASCH et KÖHLITZ. — « *Bulletin de la Société chimique.* Année 1901.
- KINNICUTT. — « *American chemical journal* », tom. 4, pag. 22-25. — Détermination indirecte du chlore et du brome par voie électrolytique.
- KERN (Sergius) — *Chem. News.* Année 1877; tom. 33, p. 185. — Sur l'action de l'iode et du chlorure de palladium sur le ferrocyanure de potassium.
- LEBEAU. — *C. R.* — Année 1890. Tom. 110, pag. 520. Sur le dosage des éléments halogènes libres et la détermination des iodures en présence du chlore et du brome.
- LUCA (S. de) — Année 1853. *C. R.*, tom. 37, pag. 866. — Nouveau procédé pour constater la présence de l'iode et en déterminer les proportions.
- Année 1859. *C. R.*, tom. 49, pag. 214. — Nouveau procédé par la voie sèche pour constater la présence de l'iode et pour le doser.
- MAC-CULLOCH. — *Chemical News*, tom. 57, pag. 135. — La détermination volumétrique de l'iode en présence du chlore et du brome.
- *Chemical News*, tom. 60, pag. 259. — Un nouveau procédé pour la détermination volumétrique du brome en présence du chlore et de l'iode.
- MACNAIR. — « *Journal Chemical. Soc.* », tom. 1, pag. 1051-1054.

— Une méthode pour la séparation quantitative de l'iode, du chlore et du brome.

MAXWELL-LYTE. — Chem. News, tom. 49, pag. 3. — Détermination du chlore, du brome et de l'iode dans le mélange de ces haloïdes.

MORIDE. — Année 1852. C. R., t. 35, pag. 789. — De l'analyse qualitative et quantitative de l'iode et de la séparation du brome et du chlore au moyen de la benzine et de l'azotate d'argent.

MÜLLER et KIRCHER. — « Bulletin de la Société chimique de Paris », tom. 38, pag. 354. — Critique sur le procédé Wortmann.

NIHOUL (Ed). — Zeitschr. f. angew. Chem. Année 1891, pag. 441. Sur la détermination quantitative du brome et de l'iode à côté du chlore.

PECHARD. — Année 1900. — C. R., tom., 130, pag. 1705. — Action des oxydants sur les iodures alcalins.

PISANI. — Année 1857, tom. 44, pag. 352 C. R. — Note sur le dosage du chlore, du brome et de l'iode.

RAIKOW. — « Chem. Ztg ». Tom. 18, pag. 1661. — Reconnaissance du chlore en présence du brome et leur détermination quantitative.

RIMANN. — Journal de pharmacie et de chimie, 3^e série, tom. 39, pag. 71,

SCHIERHOLZ. — « Monatsch. f. Chem. », tom. 13, p. 1-39. — Sur la séparation de l'iode, du brome et du chlore.

SONSTADT. — Année 1873. — Moniteur scientifique, pag. 825. — Sur le dosage de l'iode.

SPECKETER. — Revue de physique et de chimie. — Année 1899, pag. 84. — Séparation quantitative des halogènes.

STORTENBECKER. — « Zeitschr. f. analyt. Chem. », tom. 29, pag. 272-280. — De la détermination de l'iode dans ses combinaisons.

SWINTON. — « Pharmaceutical journal ». — Année 1897, p. 562. — Détermination quantitative des halogènes.

- THOMAS. — C. R., tom. 134, pag. 1141. — Dosage volumétrique de l'iode en présence du brome et du chlore.
- VANINO et HAUSER. — Bulletin de la Société chimique. — Année 1900, tom., 24, pag. 226. — Séparation de l'iode du chlore par une dissolution de formaldéhyde alcaline.
- VILLIERS et FAYOLLE. — Année 1894. — C. R., tom. 118, pag. 1332. — Dosage de l'iode.
- VILLIERS. — Traité d'analyses.
- VOLHARD. — « Liebig's Annalen der Chem. », tom. 190, pag. 1 à 62. — Sur l'emploi du sulfocyanate d' AzH^4 dans l'analyse volumétrique.
- WENSE. — « Zeitschr. f. angew. Chem. » — Année 1895, pag. 13-14. — Procédé indirect pour doser le chlore et le brome en présence l'un de l'autre.
- WEISS. — « Repert : Analyt. Chem. », tom. 5, p. 238. — Sur l'analyse de l'iode.
- WHITE. — « Chem. News, tom. 57, pag. 233-245 ». — Dosage volumétrique du brome.
- WESSRELSKY (Julius de). — « Chem. Centralbl ». — Année 1900, pag. 1139. — Nouvelle méthode de dosage des bromures en présence des chlorures et des iodures.
- WORTMANN. — Année 1880. — « Berichte d. deutsch. chemischen Gesellesch. », tom. 13, pag. 325 R. — Recherche et dosage du chlore à côté du brome et de l'iode.
- Année 1882. — « Ber. d. deutsch. chemischen Gesellesch. », tom. 15, pag. 1106 R. Du dosage du chlore à côté du brome et de l'iode.
- « Zeitschr. anal. Chem. », tom. 25, pag. 172. — Du dosage direct du chlore à côté du brome.
- WURTZ. — (Dictionnaire de).

Vu et permis d'imprimer
Montpellier, le 5 Janvier 1904

Le Recteur,
Ant. BENOIST.

Vu :
Montpellier, le 5 Janvier 1904

Le Directeur,
G. MASSOL.

